

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 30 268 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 41 30 268.0
㉑ Anmeldetag: 12. 9. 91
㉒ Offenlegungstag: 26. 3. 92

㉓ Int. Cl.⁵:
H 01 F 1/28
B 01 F 17/52
B 01 F 17/42
C 08 L 33/02
C 08 L 35/00
C 08 K 3/22
// (C08L 33/02,
33:12)C08K 5/06,
C09D 5/23,11/00,
C09J 9/00,C09K
3/10,C10M 171/00
(C10M 173/00,
125:10,C10N 40:04)

DE 41 30 268 A 1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①
21.09.90 US 586507

⑦① Anmelder:
Minnesota Mining & Mfg. Co., Saint Paul, Minn., US

⑦④ Vertreter:
von Kreisler, A., Dipl.-Chem.; Selting, G., Dipl.-Ing.;
Werner, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Fues, J.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Böckmann gen. Dallmeyer,
G., Dipl.-Ing.; Hilleringmann, J., Dipl.-Ing.; Jönsson,
H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Meyers, H., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 5000 Köln

⑦② Erfinder:
Thakur, Ranjit; Roden, John Stephen, Saint Paul,
Minn., US

⑤④ Wäßriges Ferrofluid

⑤⑦ Ein wäßriges Ferrofluid, umfassend eine Vielzahl kolloidal dispergierter Magnetit-Teilchen und ein Dispersionsmittel. Die Magnetit-Teilchen sind überzogen mit einem Anti-Agglomerationsmittel, das ein Carboxy-funktionelles Polymer ist.

DE 41 30 268 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein wäßriges Ferrofluid. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein wäßriges Ferrofluid, das kolloidal dispergierte Magnetit-Teilchen umfaßt, die mit einem Carboxy-funktionellen Polymer überzogen sind.

Ein Ferrofluid ist eine kolloidale Suspension magnetischer Teilchen mit Subdomänen in einem flüssigen Träger. Die magnetischen Teilchen sind typischerweise Magnetit-Teilchen (Fe_3O_4) und dergleichen. Die magnetischen Teilchen werden in äußerst fein zerkleinerter Form mit Hilfe von Dispersionsmitteln, Anti-Agglomerationsmitteln und dergleichen suspendiert. Der flüssige Träger kann wäßrig oder nicht-wäßrig sein.

Ferrofluide finden zahlreiche Verwendungen, darunter das Auffinden magnetischer Domänen, als magnetische Klebstoffe, magnetische Anstriche, Schmiermittel, Dichtungsmittel, zum Tintenstrahldrucken und in Laser-Systemen. Für gewisse Anwendungen, z. B. das Auffinden magnetischer Domänen, ist Wasser als flüssiger Träger wünschenswerter als nichtwäßrige Stoffe. Es wurden zahlreiche wäßrige Ferrofluide vorgeschlagen. Siehe z. B. die US-Patente Nr. 39 90 981, 40 26 713 und 41 07 063.

Im Zusammenhang mit wäßrigen Ferrofluiden bestehen jedoch eine Reihe von Nachteilen. Ein Nachteil betrifft die Stabilität wäßriger Ferrofluide. Bei den bereits bekannten wäßrigen Ferrofluiden können die suspendierten magnetischen Teilchen dazu neigen, mit der Zeit in Lösung auszufallen. Dieses Ausfällen verändert die aktive Zusammensetzung des Ferrofluids. Derartige Ferrofluide erfordern auch periodisches Filtrieren, um die Fällung zu entfernen. Es wäre wünschenswert, ein wäßriges Ferrofluid mit verbesserter Stabilität herzustellen, um diese unerwünschte Ausfällung zu vermeiden.

Ein anderer Nachteil betrifft die Verwendung wäßriger Ferrofluide für das Auffinden magnetischer Domänen. Mit den bereits bekannten wäßrigen Ferrofluiden können einzelne Bits, einzelne Bytes, Bitmuster, magnetische Spuren sowie ihre Geradlinigkeit und dergleichen bei magnetischen Aufzeichnungsmedien nicht mit hoher Auflösung oder gutem Kontrast beobachtet werden. Im Zuge des Trends zu magnetischen Aufzeichnungsmaterialien höherer Dichte wäre ein wäßriges Ferrofluid, das es gestattete, die magnetische Struktur und die Flußmuster dieser magnetischen Aufzeichnungsmedien höherer Dichte mit verbesserter Auflösung und besserem Kontrast zu sehen, höchst willkommen.

Die vorliegende Erfindung liefert ein wäßriges Ferrofluid auf der Grundlage einer kolloidalen Suspension von Magnetit-Teilchen, die mit einem Carboxy-funktionellen Polymer überzogen sind. Das wäßrige Ferrofluid der vorliegenden Erfindung ist gekennzeichnet durch ausgezeichnete Stabilität. Gealterte Proben des wäßrigen Ferrofluids bleiben über längere Zeiträume, z. B. zehn Monate oder länger, im wesentlichen frei von irgendwelchen Niederschlägen. Somit besitzt das wäßrige Ferrofluid lange Lagerfähigkeit und erfordert kein periodisches Filtrieren, um unerwünschte Ausfällungen zu entfernen.

Ein weiterer Vorteil ist, daß das wäßrige Ferrofluid der vorliegenden Erfindung die Bildung optischer Abbildungen der magnetischen Struktur und des Flußmusters magnetischer Aufzeichnungsmedien mit ausgezeichneter Auflösung und exzellentem Kontrast ermöglicht. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung

zeigen eine inhärente optische Auflösung von weniger als $1\text{ }\mu\text{m}$, wodurch einzelne Bits, Bytes, Effekte fehlerhafter Bandjustierung, Signalbündelmuster, Spuren und deren Geradlinigkeit, sowie Flußmuster mit Hilfe optischer Betrachtungsvorrichtungen leicht zu sehen sind. Eine derartige Auflösung kommt der besten theoretischen Auflösung, die mit optischen Betrachtungsvorrichtungen zur Verfügung steht, recht nahe. So wird angenommen, daß das wäßrige Ferrofluid der vorliegenden Erfindung sogar noch höhere Auflösung erbrächte, wenn Vorrichtungen verwendet würden, die bessere Auflösung als optische Betrachtungsvorrichtungen haben, z. B. Abtastvorrichtungen in der Elektronenmikroskopie.

Die Vorteile der vorliegenden Erfindung werden mit Hilfe eines wäßrigen Ferrofluids erzielt, das eine Vielzahl kolloidal dispergierter Magnetit-Teilchen umfaßt. Die magnetischen Teilchen sind mit einem anionischen Anti-Agglomerationsmittel überzogen, das ein Carboxy-funktionelles Polymer ist mit einer Vielzahl von Carboxy-Gruppen der Formel CO_2^-M^+ , worin M^+ Na^+ , Li^+ , K^+ , NH_4^+ oder dergleichen ist. Zum leichteren Dispergieren der überzogenen Magnetit-Teilchen im wäßrigen Ferrofluid wird ein Dispersionsmittel verwendet. Bei bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung umfaßt das Dispersionsmittel ein nicht-ionisches Benetzungsmittel und ein anionisches Hilfsdispersionsmittel. Das nicht-ionische Benetzungsmittel ist ein Polyoxyalkylen, ein Alkylarylpolyetheralkohol, ein Alkylphenolether oder eine Mischung daraus. Das anionische Hilfsdispersionsmittel ist ein Carboxy-funktionelles Polymer, das die gleiche oder eine andere Polymer-Art sein kann wie das Carboxy-funktionelle, polymere Anti-Agglomerationsmittel.

In anderer Hinsicht betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der verbesserten wäßrigen Ferrofluid-Zusammensetzung. Es wird eine wäßrige Lösung eines Eisen(III)-Salzes, eines Eisen(II)-Salzes und des oben beschriebenen Anti-Agglomerationsmittels bereit. Der wäßrigen Lösung wird eine Base, z. B. NH_4OH zugesetzt, um eine wäßrige Suspension von Magnetit-Teilchen zu ergeben, die mit dem Anti-Agglomerationsmittel überzogen sind. Dann wird die wäßrige Suspension erwärmt. Durch das Erwärmen erhöht sich das magnetische Moment der Magnetit-Teilchen auf Grund der Ostwald-Reifung. Das Erwärmen bewirkt auch die Ausfällung der überzogenen Teilchen. Die ausgefällten Teilchen werden mit deionisiertem Wasser gewaschen. Die gewaschenen Teilchen werden dann in einem wäßrigen Medium, das ein Dispersionsmittel umfaßt, kolloidal dispergiert, wodurch ein erfindungsgemäßes wäßriges Ferrofluid gebildet wird.

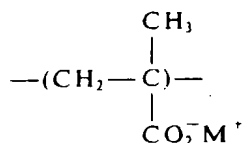
In anderer Hinsicht betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Verwendung des wäßrigen Ferrofluids, um magnetische Struktur und Flußmuster eines magnetischen Aufzeichnungsmediums zu beobachten. Mit dem wäßrigen Ferrofluid der vorliegenden Erfindung wird die Oberfläche des magnetischen Aufzeichnungsmediums beschichtet. Das Ferrofluid wird dann getrocknet, wodurch ein optisches Abbild der magnetischen Struktur und der Flußmuster des magnetischen Aufzeichnungsmediums gebildet wird.

Die wäßrigen Ferrofluide der vorliegenden Erfindung umfassen eine Vielzahl kolloidal dispergierter Magnetit-Teilchen (Fe_3O_4). Vorzugsweise sind die Magnetit-Teilchen der vorliegenden Erfindung gekennzeichnet durch eine relativ geringe Teilchengröße und eine eng begrenzte Verteilung der Teilchengröße. Zum Beispiel

können die für die Praxis der vorliegenden Erfindung brauchbaren Magnetit-Teilchen eine Teilchengröße von etwa 2 nm (20 Å) bis etwa 30 nm (300 Å) aufweisen, vorzugsweise von etwa 2 nm (20 Å) bis etwa 20 nm (200 Å) und noch besser von etwa 2 nm (20 Å) bis etwa 9 nm (90 Å).

Um die Agglomeration der Magnetit-Teilchen während der Fällung und während des Dispergierens der Teilchen in wäßrigem Medium zu verhindern, werden die Magnetit-Teilchen der vorliegenden Erfindung mit einem Anti-Agglomerationsmittel überzogen. Für die Praxis der vorliegenden Erfindung brauchbare Anti-Agglomerationsmittel sind die verschiedenen Carboxy-funktionellen Polymere. Die Bezeichnung "Carboxy-funktionelles Polymer" bedeutet ein Polymer mit einer Vielzahl von Carboxy-Gruppen, d. h., $\text{CO}_2^- \text{M}^+$ -Gruppen, worin M^+ Na^+ , Li^+ , K^+ , NH_4^+ oder dergleichen ist. Die Carboxy-Gruppen können direkt am Polymer-Gerüst sitzen oder können über eine verknüpfende Gruppe an das Polymer-Gerüst gebunden sein. Zu den geeigneten Beispielen für Carboxy-funktionelle Polymere gehören polymere Salze auf der Basis von Acrylsäure, Isocrotonsäure, Allylessigsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure, Maleinsäure, Citraconsäure, Itaconsäure, Vinylelessigsäure, Methacrylsäure und dergleichen. Die Carboxy-funktionellen Polymere besitzen ausgezeichnete elektrostatische und sterische Stabilisierungseigenschaften zum Dispergieren der Magnetit-Teilchen.

Bevorzugte Anti-Agglomerationsmittel der vorliegenden Erfindung umfassen etwa 20 bis etwa 40 Gew.-%, vorzugsweise 27 bis 34 Gew.-% der Carboxy-Gruppen. Ein spezielles Beispiel für ein besonders bevorzugtes Carboxy-funktionelles Polymer ist Tamol-850, im Handel zu beziehen durch die Firma Röhm & Haas. Dieses spezielle Polymer ist ein Carboxy-funktionelles Polymethylmethacrylat, umfassend eine Vielzahl von Kettensegmenten der Formel



die in das Polymer-Gerüst eingebaut sind, wobei M^+ Na^+ ist. Tamol-850 besitzt ein Molekulargewicht von etwa 30 000 und umfaßt etwa 30 Gew.-% Carboxy-Gruppen. Bevorzugte erfindungsgemäße wäßrige Ferrofluide umfassen etwa 0,5 g bis etwa 0,95 g, vorzugsweise etwa 0,8 g Tamol-850 je Gramm Magnetit.

Die überzogenen Magnetit-Teilchen der vorliegenden Erfindung können hergestellt werden durch Ausfällen der Magnetit-Teilchen in Gegenwart des Carboxy-funktionellen Polymers. Ein Beispiel für eine Herstellungsmethode beinhaltet die Bildung einer wäßrigen Lösung eines Eisen(II)-Salzes, eines Eisen(III)-Salzes und des Anti-Agglomerationsmittels. Eisen(II)-Salzes und Eisen(III)-Salz werden in Mengen eingesetzt, daß das Molverhältnis von Fe^{3+} zu Fe^{2+} etwa 1,0 wird. Das Anti-Agglomerationsmittel wird in einer Menge verwendet, mit der optimale Teilchenbedeckung erzielt wird. Als nächstes wird der Lösung eine Base wie etwa Ammoniumhydroxid zugesetzt, und man erhält eine wäßrige Suspension überzogener Magnetit-Teilchen. Typischerweise wird die Base in einer Menge zugesetzt, daß das Molverhältnis von OH^- -Gruppen zu Fe^{3+} und Fe^{2+} etwa 1,8 wird. Vorzugsweise wird die Zugabe der

Base bei einer Temperatur von etwa 15°C bis etwa 30°C und einem pH von etwa 8 vorgenommen. Die wäßrige Suspension wird dann auf etwa 100°C erhitzt, um das magnetische Moment der Magnetit-Teilchen durch Ostwald-Reifung zu erhöhen und die überzogenen Magnetit-Teilchen auszufällen. Die theoretische Menge an bei der Reaktion erhaltenem Magnetit läßt sich errechnen aus dem Eisen-Gehalt der zur Herstellung der Magnetit-Teilchen verwendeten Eisen(II)- und Eisen(III)-Salze. Gegebenenfalls kann die Lösung gekühlt und der Niederschlag in einem magnetischen Feld abgesetzt werden. Der Niederschlag wird dann mit deionisiertem Wasser gewaschen, bis der Leitfähigkeitswert des Waschwassers unter 100 μS (100 mikromhos) ist. Das Waschen entfernt kaustische Salze von den Teilchen. Falls die kaustischen Salze nicht entfernt werden, könnten die Bilderzeugungscharakteristika des gebildeten Ferrofluids negativ beeinflußt werden.

Die Anwendung der oben beschriebenen Herstellungsmethode liefert überzogene Magnetit-Teilchen, deren Größe im Bereich von etwa 2 nm (20 Å) bis etwa 9 nm (90 Å) liegt und die eine mittlere Teilchengröße von etwa 4 nm (40 Å) mit einer Standardabweichung von etwa $\pm 1,2$ nm (12 Å) aufweisen. Mit Hilfe dieser Herstellungsmethode hergestellte bevorzugte wäßrige Ferrofluide umfassen etwa 0,5% bis etwa 5,0%, vorzugsweise etwa 1,5% bis etwa 3,5% Feststoffe. Vorteilhafterweise liefert diese Herstellungsmethode auch beschichtete Magnetit-Teilchen, die im wäßrigen-Medium kolloidal dispergiert sind, ohne daß zur Erzielung einer derartigen Suspension Zerkleinerungs- oder Mahlschritte erforderlich wären.

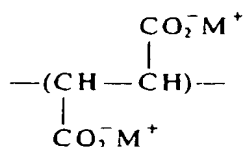
Bevorzugte Ferrofluide umfassen etwa 40 bis etwa 60 Gew.-%, vorzugsweise 48 bis 55 Gew.-% Magnetit-Eisen, bezogen auf das Gesamtgewicht des Ferrofluids. Die im Ferrofluid vorhandene Menge Eisen kann mit Hilfe der ICP-Technik (induktiv gekoppeltes Plasma) bestimmt werden. Umfaßt ein Ferrofluid weniger als etwa 20 Gew.-% des Eisens, so ist anzunehmen, daß das Ferrofluid zur Erzeugung optischer Abbilder von magnetischen Aufzeichnungsmedien immer noch brauchbar ist. Wenn jedoch solche niedrigeren Eisenmengen verwendet werden, so ist die Auflösung der Ferrofluide geringer als die Auflösung derjenigen Ferrofluide, die größere Mengen Eisen enthalten. Umfaßt ein Ferrofluid mehr als etwa 60 Gew.-% Eisen, dann zeigen die kolloidal dispergierten Magnetit-Teilchen eine größere Neigung zur Ausfällung als bei der Verwendung geringerer Eisenmengen.

Die wäßrigen Ferrofluide der vorliegenden Erfindung umfassen ein Dispersionsmittel, um das Dispergieren der überzogenen Magnetit-Teilchen im Ferrofluid zu erleichtern. Das Dispersionsmittel kann irgendeines der bekannten anionischen, kationischen und/oder nicht-ionischen Benetzungsmittel sein. Ein Beispiel ist das im US-Patent Nr. 40 26 713 beschriebene Zweikomponenten-Benetzungsmittelsystem. Im allgemeinen wird das Dispersionsmittel dazu verwendet, die Stabilisierung des Ferrofluids auf Wasserbasis zu unterstützen.

Vorzugsweise umfaßt das Dispersionsmittel ein nicht-ionisches Benetzungsmittel und ein anionisches Hilfsdispersionsmittel. Das anionische Hilfsdispersionsmittel wird gebraucht, um den Magnetit-Teilchen eine zusätzliche negative Ladung zu verleihen, wodurch sich die Agglomerationsneigung der Magnetit-Teilchen weiter verringert. Das bevorzugte anionische Hilfsdispersionsmittel ist ein Carboxy-funktionelles Polymere mit einer Vielzahl von Carboxy-Gruppen der Formel $\text{CO}_2^- \text{M}^+$.

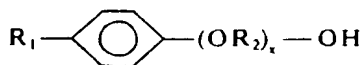
worin M^+ Na^+ , Li^+ , K^+ , NH_4^+ oder dergleichen ist. Bevorzugte Carboxy-funktionelle, polymere anionische Hilfsdispersionsmittel umfassen etwa 15 bis etwa 35, vorzugsweise etwa 20 bis 28 Gew.-% der Carboxy-Gruppen. Geeignete Beispiele für Carboxy-funktionelle Polymere sind Salze auf der Basis von Copolymeren von Acrylsäure, Isocrotonsäure, Allylessigsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Citraconsäure, Itaconsäure, Vinyllessigsäure, Methacrylsäure und dergleichen, die copolymerisiert werden mit Vinyl-Systemen wie etwa Styrol, Isopren, Butadien, Vinylethern und dergleichen.

Ein spezielles Beispiel für ein anionisches Hilfsdispersionsmittel, das für die Praxis der vorliegenden Erfindung besonders brauchbar ist, ist Tamol-731, im Handel zu beziehen durch Röhm & Haas. Dieses spezielle Polymer ist ein Carboxy-funktionelles Maleinsäureanhydrid-Copolymer, das eine Vielzahl von Kettensegmenten der Formel



umfaßt, die in das Polymer-Gerüst eingebaut sind. Tamol-731 besitzt ein Molekulargewicht von etwa 15 000 und umfaßt etwa 25 Gew.-% der Carboxy-Gruppen. Bevorzugte erfindungsgemäße wäßrige Ferrofluide umfassen etwa 0,05 g bis etwa 0,3 g, vorzugsweise etwa 0,1 g Tamol-731 je Gramm Magnetit.

Das nicht-ionische Benetzungsmittel der vorliegenden Erfindung verfügt über Entropie- und Hydratationseigenschaften, die dazu genutzt werden, eine Brücke zwischen den Magnetit-Teilchen und dem wäßrigen Ferrofluid-Medium zu schaffen. Das nicht-ionische Benetzungsmittel wird in einer Menge verwendet, daß die Oberflächenspannung des Ferrofluids etwa $2,7 \cdot 10^{-6} \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$ (27 dyn/cm) bis etwa $3,8 \cdot 10^{-6} \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$ (38 dyn/cm) beträgt. Zu den Beispielen für geeignete nicht-ionische Benetzungsmittel gehören Polyoxyalkylene, Alkylarylpolyetheralkohole, Alkylphenoether und dergleichen. Eine besonders bevorzugte Klasse von Benetzungsmitteln unter diesen Stoffen ist ein Alkylarylpolyetheralkohol der Formel



worin R_1 eine Alkyl-Kette mit 6 bis 40 Kohlenstoff-Atomen, vorzugsweise 6 bis 25 Kohlenstoff-Atomen ist; R_2 eine Alkyl-Kette mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, vorzugsweise 2 Kohlenstoff-Atomen ist; und x eine ganze Zahl von 10 bis 16 ist, vorzugsweise 12. Ein besonders bevorzugter Alkylarylpolyetheralkohol dieser Formel ist im Handel als Hyonic PE-120 von Henkel Corporation zu beziehen. Hyonic PE-120 ist ein Alkylarylpolyetheralkohol, worin $R_1 = C_9$, $R_2 = C_2$ und $x = 12$ ist.

Gegebenenfalls kann das wäßrige Ferrofluid der vorliegenden Erfindung auch Glycerin und/oder ein Polyetherglycol mit einem Molekulargewicht von etwa 400 oder weniger umfassen. Glycerin kann in einer wirksamen Menge verwendet werden, die die Micellen-Bildung im Ferrofluid im wesentlichen verhindert. Praktische Tests haben gezeigt, daß wäßrige Ferrofluide, die Glycerin enthalten, dazu neigen, kolloidale Dispersio-

nen von Magnetit-Teilchen zu ergeben, die längere Zeit stabil sind als wäßrige Ferrofluide ohne Glycerin. Typischerweise umfassen die wäßrigen Ferrofluide der vorliegenden Erfindung etwa 0,005 bis etwa 0,04 g, vorzugsweise 0,014 g Glycerin pro Gramm Magnetit.

Das Polyetherglycol ergänzt die Wirkung des nicht-ionischen Benetzungsmittels, indem es die Bildung einer Hydratationsschicht unterstützt, die die kolloidal dispergierten Magnetit-Teilchen stabilisiert. Zu den Beispielen für geeignete Polyetherglycole gehören die Polyetherglycole auf der Basis von Ethylenglycolen mit geringem Molekulargewicht, Propylenglycolen mit geringem Molekulargewicht oder niederen Monoalkyl-Analoga derartiger Glycole. Ein besonders bevorzugtes Polyetherglycol ist Carbowax, im Handel durch die Firma Union Carbide zu beziehen. Carbowax ist ein Polyethylenglycol der Formel



und besitzt ein Molekulargewicht von etwa 200.

Zur Verwendung des wäßrigen Ferrofluids der vorliegenden Erfindung, um magnetische Struktur und Flußmuster einer bestimmten Probe eines magnetischen Aufzeichnungsmediums zu beobachten, wird die magnetisch beschriebene Seite der Probe mit dem Ferrofluid beschichtet. Die zur Beschichtung der Probe angewandte spezielle Technik ist nicht kritisch, und es können vielerlei Techniken angewandt werden. Zum Beispiel kann die Probe in das Ferrofluid eingetaucht werden, wonach die überschüssige Lösung durch vertikales Aufhängen der Probe entfernt wird. Alternativ kann eine dünne Schicht des Ferrofluids mit Hilfe eines Glaspipettens auf die Probe aufgebracht werden, wobei Sorge zu tragen ist, daß das Ferrofluid gleichmäßig über die Probe verteilt wird. Nach Beschichten der magnetischen Seite der Probe mit dem Ferrofluid, wird das Ferrofluid getrocknet, zum Beispiel mit Hilfe von Druckluft, wobei man an einem Ende der Probe beginnt und zum anderen Ende hin fortfährt. Hierdurch wird ein hochaufgelöstes optisches Abbild der Probe gebildet.

Wird das erfindungsgemäße Ferrofluid auf eine bestimmte Probe eines magnetischen Aufzeichnungsmediums aufgebracht, so induziert das magnetische Feld des Mediums Änderungen der Teilchendichte im Ferrofluid. Die überzogenen Magnetit-Teilchen vereinigen sich dann über den Bitbereichen des Mediums, wenn die Zusammensetzung getrocknet wird. Im Ergebnis bilden die Teilchen Oberflächenmuster, die mit den Bitbereichen des Mediums übereinstimmen. Das getrocknete Muster streut dann, einem Reflexionsbeugungsgitter sehr ähnlich, das sichtbare Licht. Dieser Effekt gestattet es, einzelne Bits, Bytes, Bitmuster, Spuren und ihre Geradlinigkeit, Auswirkungen von Bandkopf-Justierfehlern, Signalbündelmuster, Ausfälle und dergleichen leicht zu sehen.

Gegebenenfalls kann das erfindungsgemäße wäßrige Ferrofluid in Verbindung mit einer Modifikationslösung verwendet werden, die Methylcellulose und Polyvinylalkohol umfaßt. Die Modifikationslösung wird verwendet, um Abriebfestigkeit, Glanz und Eigenschaften der blasenfreien Filmbildung des Ferrofluids zu verbessern. Die Modifikationslösung wird hergestellt durch Lösen der Methylcellulose mit einer Konzentration von 0,2 g pro 50 ml und des Polyvinylalkohols mit einer Konzentration von 0,2 g pro 50 ml in deionisiertem Wasser. Zur Anwendung der Modifikationslösung wird die Modifikationslösung dem Ferrofluid in einem Verhältnis von

1 Tropfen Modifikationslösung auf 1 bis 3 ml Ferrofluid zugeben.

Unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele wird die Erfindung nun näher beschrieben.

Beispiel 1

Es wurde eine Modifikationslösung hergestellt durch Bereiten einer Lösung von Methylcellulose (Methocel E 50P, zu beziehen durch Dow Chemical Company) und Polyvinylalkohol (Elvanol 51-05, zu beziehen durch E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc.) in deionisiertem Wasser. Die Konzentrationen an Methylcellulose und Polyvinylalkohol beliefen sich auf je 0,2 g pro 50 ml deionisiertes Wasser.

Beispiel 2

Eine Lösung des nicht-ionischen Benetzungsmittels α -(p-Nonylphenyl)- ω -hydroxypoly(oxyethylen) (ein nicht-ionisches Benetzungsmittel, erhältlich als Hyonic PE-120 von Henkel Corporation) wurde hergestellt durch Lösen von 10 g des nicht-ionischen Benetzungsmittels in 50 ml deionisiertem Wasser.

Beispiel 3

Erfindungsgemäße überzogene Magnetit-Teilchen wurden wie folgt hergestellt: 93,2 g Eisen(III)-nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, zu beziehen durch J. T. Baker), 66,3 g Eisen(II)-sulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, zu beziehen durch J. T. Baker) und 1,5 l deionisiertes Wasser wurden zusammen in ein Becherglas gegeben. Dann wurden der Lösung 30,1 g eines Carboxy-funktionellen Polymethylmethacrylats (Tamol-850, zu beziehen durch Röhm & Haas) unter leichtem Rühren in kleinen Portionen zugesetzt. Als nächstes wurden der Lösung 127 g einer 58% NH_4OH -Lösung unter leichtem Rühren in kleinen Portionen zugesetzt. Nach Zugabe des NH_4OH änderte sich die Farbe der Mischung von rötlich-braun nach grünlich-schwarz. Die grünlich-schwarze Mischung wurde mit 700 ml deionisiertem Wasser verdünnt und 45 bis 60 min lang auf 95°C erhitzt. Nach dem Erhitzen wurde die Mischung auf etwa Raumtemperatur abkühlen gelassen. Die abgekühlte Mischung wurde dann in ein Magnetfeld gebracht, um die überzogenen Magnetit-Teilchen abzusetzen. Das Magnetfeld wurde von 12 Stabmagneten geliefert, die ringartig um das Becherglas angeordnet waren. Das Feld im Zwischenraum betrug im Durchschnitt $39\,788,75 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ (500 Oe), und das Tangentialfeld belief sich auf $28\,647,90 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ (360 Oe). Nachdem man die Teilchen hatte absitzen lassen, wurden etwa 700 ml Wasser dekantiert. Sobald Teilchen im Abfluß auftraten, wurde mit dem Dekantieren aufgehört. Die Teilchen wurden dann sukzessive durch Verdünnen auf 2500 ml mit deionisiertem Wasser gespült. Das Spülen wurde solange wiederholt, bis der Leitfähigkeitswert des Wassers weniger als $100 \mu\text{S}$ (100 mikromhos) betrug. Nach der letzten Wäsche wurde das überschüssige Wasser dekantiert. Das zurückbleibende Produkt war eine nasse Masse überzogener Teilchen, die etwa 600 g wog.

Beispiel 4

Ein erfindungsgemäßes magnetisches Ferrofluid wurde wie folgt hergestellt: Die in Beispiel 3 hergestellten nassen, überzogenen Magnetit-Teilchen wurden einer

Lösung zugesetzt, die 4,0 g eines Carboxy-funktionelles Maleinsäureanhydrid-Copolymers (Tamol-731, erhältlich bei Röhm & Haas), 5,0 g der in Beispiel 2 hergestellten Lösung des nicht-ionischen Benetzungsmittels und 50 ml deionisiertes Wasser enthielt. Die nassen, überzogenen Teilchen wurden bei einer Temperatur von etwa 30°C bis etwa 35°C zugegeben. Die Mischung wurde in einem Gifford-Wood-Homomixer etwa 1,5 h lang kräftig durchgerührt. Danach wurde die Temperatur auf etwa 65°C bis etwa 70°C angehoben, unter Zugabe einer Lösung, die 0,98 g Polyethylenglycol (Carbowax, erhältlich bei Union Carbide Company), 0,51 g Glycerin und 5 ml deionisiertes Wasser enthielt. Die resultierende Mischung wurde dann durch Erhitzen und 2,5stündiges Rühren bei einer Temperatur von etwa 65°C bis etwa 70°C digeriert. Nach Abkühlen der Mischung wurde diese viermal zentrifugiert, jedes Mal 40 min lang mit 3500 U/min, unter Verwendung einer IEC B20A Hochgeschwindigkeitszentrifuge. Das Gewicht des gebildeten schwärzlich-braunen, wäßrigen Ferrofluids belief sich auf etwa 450 g.

Etliche physikalische Eigenschaften des gebildeten Ferrofluids wurden gemessen. Das Ferrofluid zeigte einen pH von etwa 7 bis 8, gemessen mit einem Corning-pH-Meter, Modell Nr. 125. Das Ferrofluid zeigte einen spezifischen Widerstand von 700 bis $900 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, gemessen mit einer YSI-Leitfähigkeitsmeßbrücke, Modell 31. Das Ferrofluid zeigte eine Oberflächenspannung von $3,4 \cdot 10^{-6} \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$ (34 dyn/cm) bis $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$ (35 dyn/cm), gemessen mit einem Fischer-Surface-Tensiomat, Modell 21.

Es wurde auch eine Bildanalyse von TEM-Mikrophographien der Magnetit-Teilchen durchgeführt. Auf der Grundlage einer Zählung von 932 Teilchen zeigte die Analyse, daß die Größe der Teilchen im Bereich von 200 nm (20,0 Å) bis 900 nm (90,0 Å) lag. Die mittlere Teilchengröße belief sich auf 370 nm (37 Å) mit einer Standardabweichung von $\pm 120 \text{ nm}$ (12 Å). Die überzogenen Teilchen wiesen ein magnetisches Moment von $364,57 \cdot 10^{-10} \text{ T} \cdot \text{g}^{-1}$ (29 emu/g) bis $377,14 \cdot 10^{-10} \text{ T} \cdot \text{g}^{-1}$ (30 emu/g) auf. Diese Messung wurde mit luftgetrockneten Teilchen durchgeführt, unter Verwendung eines PAR-VSM, Modell 155, bei einer maximalen Feldstärke von $1010,63 \text{ A} \cdot \text{mm}^{-1}$ (12,7 KOe).

Aus der Betrachtung dieser Beschreibung oder aus der Praxis der hierin offenbarten Erfindung werden dem Fachmann weitere erfindungsgemäße Ausführungsformen deutlich werden. Verschiedentliche Weglassungen, Modifizierungen und Änderungen der hierin beschriebenen Grundlagen können von einem Fachmann vorgenommen werden, ohne von Wesen und Umfang der Erfindung, angegeben durch die folgenden Ansprüche, abzuweichen.

Patentansprüche

1. Wäßriges Ferrofluid, umfassend

- a) eine Vielzahl kolloidal dispergierter Magnetit-Teilchen;
- b) ein anionisches Anti-Agglomerationsmittel, das das wäßrige Ferrofluid überzieht, wobei das Anti-Agglomerationsmittel ein Carboxy-funktionelles Polymer ist mit einer Vielzahl von Carboxy-Gruppen der Formel $\text{CO}_2^- \text{M}^+$, worin M^+ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Na^+ , Li^+ , K^+ , NH_4^+ und deren Mischungen; und
- c) ein Dispersionsmittel, um das Dispergieren

der überzogenen Magnetit-Teilchen im wäßrigen Ferrofluid zu erleichtern, wobei das Dispersionsmittel umfaßt:

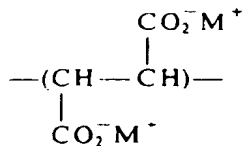
- i) ein anionisches Hilfsdispersionsmittel, wobei das anionische Hilfsdispersionsmittel ein Carboxy-funktionelles Polymer ist mit einer Vielzahl von Carboxy-Gruppen der Formel $\text{CO}_2^- \text{M}^+$, worin M^+ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Na^+ , Li^+ , K^+ , NH_4^+ und deren Mischungen; und
- ii) ein nicht-ionisches Benetzungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Polyoxyalkylen, einem Alkylarylpolyetheralkohol, einem Alkylphenolether und deren Mischungen.

2. Wäßriges Ferrofluid nach Anspruch 1, des weiteren umfassend eine Menge Glycerin, die ausreicht, um Micellenbildung im wäßrigen Ferrofluid im wesentlichen zu verhindern.

3. Wäßriges Ferrofluid nach Anspruch 1, des weiteren umfassend ein Polyetherglycol mit einem Molekulargewicht von etwa 400 oder weniger, wobei das Polyetherglycol in einer Menge vorhanden ist, die ausreicht, Hydratationseffekte hervorzubringen, um die Stabilisierung der kolloidalen Dispersion der Magnetit-Teilchen zu unterstützen.

4. Wäßriges Ferrofluid nach Anspruch 1, worin das polymere Anti-Agglomerationsmittel ein Polymethylmethacrylat mit einem Molekulargewicht von etwa 30 000 ist.

5. Wäßriges Ferrofluid nach Anspruch 1, wobei das anionische Hilfsdispersionsmittel eine Vielzahl von Kettensegmenten der Formel



umfaßt, worin M^+ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Na^+ , Li^+ , K^+ , NH_4^+ und deren Mischungen.

6. Verfahren zur Herstellung eines wäßrigen Ferrofluids, umfassend die Schritte:

- a) Bereiten einer wäßrigen Lösung, die ein Eisen(III)-Salz, ein Eisen(II)-Salz und ein Anti-Agglomerationsmittel umfaßt, wobei das Anti-Agglomerationsmittel ein Carboxy-funktionelles Polymer ist mit einer Vielzahl von Carboxy-Gruppen der Formel $\text{CO}_2^- \text{M}^+$, worin M^+ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Na^+ , Li^+ , K^+ , NH_4^+ und deren Mischungen;
- b) Zugabe einer Base zu der wäßrigen Lösung, um eine wäßrige Suspension von Magnetit-Teilchen zu ergeben, die mit dem Anti-Agglomerationsmittel überzogen sind;
- c) Erhitzen der wäßrigen Suspension, um Ausfällung der überzogenen Magnetit-Teilchen zu bewirken;
- d) Waschen der ausgefällten Teilchen mit deionisiertem Wasser;
- e) kolloidales Dispergieren der gewaschenen Teilchen in einem wäßrigen Medium, das ein Dispersionsmittel umfaßt, wodurch ein wäßri-

ges Ferrofluid hervorgebracht wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Molverhältnis von Fe^{3+} zu Fe^{2+} bei Schritt (a) etwa 1,0 ist.

8. Verfahren nach Anspruch 6, des weiteren umfassend den Schritt des Vereinigens des aus Schritt (e) resultierenden wäßrigen Ferrofluids mit einer wäßrigen Modifikationslösung, wobei

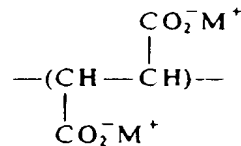
- a) die wäßrige Modifikationslösung 0,2 g Methylcellulose pro ml und 0,2 g Polyvinylalkohol pro ml umfaßt; und
- b) die Modifikationslösung mit dem Ferrofluid in einem Verhältnis von 1 Tropfen Modifikationslösung pro 1 bis 3 ml des wäßrigen Ferrofluids vereinigt wird.

9. Wäßriges Ferrofluid nach Anspruch 6, worin das polymere Anti-Agglomerationsmittel ein Polymethylmethacrylat mit einem Molekulargewicht von etwa 30 000 ist.

10. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Dispersionsmittel umfaßt:

- a) ein anionisches Hilfsdispersionsmittel, wobei das anionische Hilfsdispersionsmittel ein Carboxy-funktionelles Polymer ist mit einer Vielzahl von Carboxy-Gruppen der Formel $\text{CO}_2^- \text{M}^+$, worin M^+ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Na^+ , Li^+ , K^+ , NH_4^+ und deren Mischungen; und
- b) ein nicht-ionisches Benetzungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyoxyalkylenen, Alkylarylpolyetheralkoholen, Alkylphenolethern und deren Mischungen.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei das anionische Hilfsdispersionsmittel eine Vielzahl von Kettensegmenten der Formel



umfaßt, worin M^+ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Na^+ , Li^+ , K^+ , NH_4^+ und deren Mischungen.

12. Verfahren zur Beobachtung der magnetischen Struktur eines magnetischen Aufzeichnungsmediums, umfassend die Schritte:

- a) Beschichten der Oberfläche des magnetischen Aufzeichnungsmediums mit dem wäßrigen Ferrofluid nach Anspruch 1;
- b) Trocknen der wäßrigen Ferrofluid-Zusammensetzung, um dadurch ein optisches Abbild der magnetischen Domänen des magnetischen Aufzeichnungsmediums zu bilden.